

542890

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/065006 A1(51)国際特許分類:
41/06, 43/15, C07B 61/00

B01J 31/22, C07C

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 石野 博重
(ISHINO, Hiroshige) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市
酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama
(JP). 岩崎 秀治 (IWASAKI, Hideharu) [JP/JP]; 〒
7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会
社クラレ内 Okayama (JP).(21)国際出願番号:
PCT/JP2004/000401(22)国際出願日:
2004年1月20日 (20.01.2004)(25)国際出願の言語:
日本語(26)国際公開の言語:
日本語(30)優先権データ:
特願2003-011847 2003年1月21日 (21.01.2003) JP

特願2003-302243 2003年8月27日 (27.08.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会
社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622
岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).(74)代理人: 高島一 (TAKASHIMA, Hajime); 〒5410044
大阪府大阪市中央区伏見町四丁目2番14号 藤村
大和生命ビル Osaka (JP).(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54)Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF ETHERS

(54)発明の名称: エーテル類の製造方法

 $R^1R^2R^3CNC$ (I)(57)Abstract: A process for the production of ethers, characterized by reacting a conjugated diene with an alcohol via telomerization in the presence of a catalyst composition comprising a palladium compound, an isocyanide represented by the general (I): $R^1R^2R^3CNC$ (I) and a base represented by the general formula (II): $M(OR^4)_n$ (II) [in the formulae, each symbol is as defined in the description]. According to the process, ethers can be industrially advantageously produced by telomerization of a conjugated diene with an alcohol. $M(OR^4)_n$ (II)

(57)要約:

本発明によれば、共役ジエン化合物とアルコール類とを、触媒としてパラジウム化合物、一般式 (I)

 $R^1R^2R^3CNC$ (I)

で示されるイソシアニド類および一般式 (II)

 $M(OR^4)_n$ (II)

で示される塩基を含有する組成物の存在下でテロメリ化反応させて、エーテル類を得ることを特徴とするエーテル類の製造方法が提供される。本発明の方法によって共役ジエン化合物とアルコール類とをテロメリ化反応させることにより、工業的に有利にエーテル類を製造することができる。(上記式中、各記号は明細書中で定義したとおりである。)

WO 2004/065006 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

エーテル類の製造方法

技術分野

本発明は、共役ジエン化合物とアルコール類とをテロメリ化反応させてエーテル類を製造する方法および該方法に使用する触媒機能を有する組成物に関する。

本発明により製造されるエーテル類は、各種ポリマー原料、香料などの中間体として有用である。

背景技術

共役ジエン化合物のテロメリ化反応（テロメリゼーション）とは、共役ジエン化合物が求核性反応剤を取り込むことによりオリゴマー化する反応である。例えば、2分子のブタジエンが1分子の酢酸などの活性水素化合物と反応して1-アセトキシ-2, 7-オクタジエンなどの生成物を生じる反応が挙げられる。

パラジウム錯体、特に、ホスフィンが配位したパラジウム錯体（以下、これをホスフィン配位パラジウム錯体と称する）が共役ジエン化合物のテロメリゼーション触媒として優れた活性を示すことが知られている〔例えば、辻二郎著「パラジウム リエージェンツ アンド キャタリスト (P a l l a d i u m R e a g e n t s a n d C a t a l y s t s)」、ジョン ウィレー アンド サンズ (J o h n W i l e y & S o n s) 出版、第423～441頁 (1995年) 参照〕。しかしながら、テロメリ化反応を工業的に行うに際し、触媒としてホスフィン配位パラジウム錯体を用いた場合には次のような問題がある。

(1) ホスフィン配位パラジウム錯体は熱安定性が悪く、テロメリゼーション生成物と触媒成分とを蒸発分離させる場合、その工程で該錯体が分解してパラジウム金属が析出する。このため、触媒の再使用が難しく、しかも析出した金属は配管の閉塞などの問題をもたらす。(2) ホスフィン配位パラジウム錯体の熱安定性を保つには、反応液中にパラジウム1原子当り過剰量のホスフィンを存在させる必要があり、一方、過剰量のホスフィンの存在はホスフィン配位パラジウム錯

体の安定性を高めることになるが、触媒としての活性を低下させることになる。

さらに過剰量のホスフィンの酸化によるホスフィンオキシド生成に伴うホスフィンの濃度低下、触媒活性の低下などの問題がある。以上のような観点から、ホスフィンに替わる配位子として、パラジウムなどの金属への配位能力を有し、かつ

5 テロメリ化反応活性を示す化合物が求められている。

非ホスフィン系の配位子であるイソシアニド類とニッケル化合物からなる触媒系の存在下に、炭素数4～6の共役ジエン化合物とモノアルコールをテロメリ化させて不飽和エーテルを製造する方法が報告されている〔例えば、米国特許第3670029号明細書参照〕。その実施例では、1,3-ブタジエンとメタノールのテロメリ化反応が、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケルとシクロヘキシリイソシアニドからなる触媒系〔1,3-ブタジエンに対して0.001～0.01当量のビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケルを使用〕の存在下に行われており、1-メトキシ-2,7-オクタジエンと3-メトキシ-1,7-オクタジエンが91対9の割合(重量比)で得られている。

15 共役ジエン化合物とアルコールのテロメリゼーションにおいて、ニッケル化合物とイソシアニド類からなる触媒系を用いる場合、アルコール付加生成物の末端位置選択率は高くとも90%程度であり、実質的な1位置換エーテルの収率が低いのみならず、触媒活性が低いため触媒を多量に必要とし、工業的な具現性に欠ける。

20 また、非ホスフィン系の配位子として含窒素複素環式カルベンを用いたパラジウム系触媒によるテロメリ化反応が報告されている〔例えば、ドイツ公開特許第10128144号公報およびAngew. Chem. Int. Ed. (Angew. Chem. Int. Ed.)、第41巻、第1290～1309頁(2002年)参照〕。含窒素複素環式カルベンは電子供与性が高く、金属と強固に結合する性質を有し、該含窒素複素環式カルベンが配位した金属の電子密度は顕著に上昇する。したがって、含窒素複素環式カルベンが配位し

てなるパラジウム錯体は熱安定性に優れ、酸化的付加反応などに優れた触媒活性を示す。かかるパラジウム錯体は、アリールクロリドを用いた溝呂木ーヘック (Heck) 反応、鈴木ー宮浦カップリング反応などのカップリング反応の触媒として用いられることが知られている [例えば、プラチナ メタルズ レビュー 5 (Platinum Metals Rev.)、第46巻、第50~64頁 (2002年) およびアドバンシーズ イン オルガノメタリック ケミストリー (Advances in Organometallic Chemistry)、第48巻、第42~47頁 (2002年) 参照]。該錯体を1, 3-ブタジエンとメタノールのテロメリゼーションに触媒として使用した場合、ホスフ 10 イン配位パラジウム錯体に比べ、生産性 (TON, turnover number)、メタノール付加生成物の末端位置選択率およびテロメリ化選択率において優れることが報告されている [例えば、アンゲバンテ ケミー インターナショナル エディション (Angew. Chem. Int. Ed.)、第41巻、第986~989頁 (2002年) およびジャーナル オブ モレキュラー キ 15 ャタリシス A:ケミカル (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical)、第185巻、第105~112頁 (2002年) 参照]。

含窒素複素環式カルベンが配位したパラジウム錯体を用いたテロメリゼーションでは、先述のように含窒素複素環式カルベンの電子供与性により2分子の共役ジエン化合物の酸化的カップリング反応は速くなるが、その反面、還元的脱離反応が遅くなるため、反応効率を高めるには、含窒素複素環式カルベンが配位したパラジウム錯体に対して大過剰の塩基を加える必要がある。そのため、含窒素複素環式カルベンが配位したパラジウム錯体の安定性を維持することが難しいという問題がある。さらに、かかるテロメリゼーションを工業的に実施し、触媒の循環再使用時を想定した場合、触媒活性の低下のみならず、反応装置の腐食、塩基析出による配管の閉塞など重大な問題を引起すことになる。また、配位子とし

て使用する含窒素複素環式カルベンを別途合成するにあたり複数の工程を経るため高価とならざるを得ないため、配位子の価格が高いという問題点もある。

さらに、非ホスフィン系の配位子としてイソシアニドを用いたパラジウム系触媒によるテロメリ化反応が報告されている〔例えば、特公昭48-43327号

- 5 公報、米国特許第3670032号明細書参照〕。その実施例では、1, 3-ブタジエンとトリメチロールプロパンのテロメリ化反応が、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムとシクロヘキシリソシアニドからなる触媒系の存在下に行われている。しかしながら、触媒となるテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムとブタジエンの使用比率、生成物の収量、反応時間などは記載されておらず、ただ主生成物としてオクタジエニルジヒドロキシメチルブタンが得られたと報告されているのみである。本発明者らは、イソシアニドを配位子とする際に、イソシアニドの α 位の炭素上に水素が存在している場合、テロメリ化反応に使用される塩基によって該水素が引き抜かれ、イソシアニドが分解するため、配位子としての本来の働きを示さず、目的とするテロメリ化触媒配位子としての機能が著しく低下することを見出した(後述の比較例2参照)。さらに、この報告例では、イソシアニドを、既に配位子としてリンを有しているパラジウム触媒と併用している。本発明者らは、既に配位子としてリンを有しているパラジウムを使用すると、イソシアニドの配位が抑制されるため、反応が著しく遅くなるだけでなく、アルコールによる求核反応の位置選択性が低く(後述の比較例20参照)、よって、アルコールが付加する位置の末端選択性、即ち直鎖選択性が低くなるという問題点があることを見出した。また、リンが配位することによって、パラジウム上の電荷密度が十分に上がらないため、ブタジエン当たりの触媒の使用量を少なくすることができない、またはブタジエンの転化率が上がらないという問題点を有することも本発明者らは見出した。

25

発明の開示

本発明の目的は、共役ジエン化合物とアルコール類とのテロメリ化反応に使用

される、高い触媒活性を発現し、かつ高い末端位置選択性（直鎖選択性）をもつてアルコール付加生成物を与える組成物を安価に提供することにある。

本発明の他の目的は、共役ジエン化合物とアルコール類とを上記の組成物を用いてテロメリ化反応させることにより工業的に有利にエーテル類を製造する方法
5 を提供することにある。

本発明は、パラジウム化合物、一般式（I）



（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は同一または異なっていてもよく、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表すか、それらのうちの2個はそれらが結合する炭素原子と一緒にになってシクロアルキル基を形成してもよい。）

で示されるイソシアニド類 [以下、これをイソシアニド類（I）と称する] および一般式（II）



（式中、 M はアルカリ金属、アルカリ土類金属またはオニウムを表し、 R^4 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表し、 n は M がアルカリ金属またはオニウムを表す場合は1を表し、 M がアルカリ土類金属を表す場合は2を表す。）

で示される塩基 [以下、これを塩基（II）と称する] を含有する組成物に関する。

本発明はまた、共役ジエン化合物とアルコール類とを、触媒として上記の組成物の存在下でテロメリ化反応させて、エーテル類を得ることを特徴とするエーテル類の製造方法に関する。

本発明の組成物は、安価に提供され、かつ共役ジエン化合物とアルコール類と

のテロメリ化反応において高い触媒活性を発現し、かつ高い直鎖選択性をもってアルコール付加生成物を与える。

本発明の方法により、共役ジエン化合物とアルコール類から工業的に有利にエーテル類を製造することができる。また、本発明の方法によれば、アルコール類が末端に付加した直鎖状エーテル類を工業的に有利に製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

パラジウム化合物としては、リン化合物のような強力な配位能力を有していないパラジウム化合物であれば特に制限されるものではなく、例えば、ギ酸パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム、炭酸パラジウム、硫酸パラジウム、硝酸パラジウム、パラジウムアセチルアセトナート、ビス(ベンゾニトリル)パラジウムジクロリド、ビス(*t*-ブチルイソシアニド)パラジウムジクロリド、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム酸カリウムなどの2価のパラジウム塩、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム、ビス(1,5-シクロオクタジエン)パラジウムなどが挙げられる。イソシアニド類(I)と組み合わせて使用するパラジウム化合物としては、耐酸化安定性、工業的入手性から0価のパラジウム化合物よりも2価のパラジウム化合物が好ましく、触媒活性、アルコール類が付加する位置の末端選択率(直鎖選択性)およびテロメリ化選択率が優れている点で、2価のパラジウム塩が特に好ましい。

イソシアニド類(I)は、イソニトリルまたはカルビルアミンとも称され、対応するアミンから容易にかつ安価に製造される。

イソシアニド類(I)を表す一般式(I)において、R¹、R²およびR³が表すアルキル基としては、直鎖、分枝鎖または環状アルキル基であってよく、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、1,1-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、1,

1, 3, 3-テトラメチルブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、直鎖、分枝鎖または環状アルケニル基であってよく、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これらのアルキル基およびアルケニル基は炭素原子上に水素原子以外の原子または官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハログン原子などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基（好ましくは炭素数1～8のアルコキシル基）；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシル基；ケト基（オキソ基）；カルボキシル基などが挙げられる。

R¹、R²およびR³が表すアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、インデニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などが挙げられ、アラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ピフェニリルメチル基などが挙げられる。これらのアリール基およびアラルキル基は炭素原子上に水素原子以外の原子または置換基もしくは官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハログン原子などが挙げられる。環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1～8のアルキル基；ビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などの炭素数2～8のア

ルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニリル基、ビフェニレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などの炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などの炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基（好ましくは炭素数1～8のアルコキシル基）；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシル基；ケト基；カルボキシル基などが挙げられる。

R^1 、 R^2 および R^3 のうちの2個がそれらが結合する炭素原子と一緒にになって形成するシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

イソシアニド類（I）の代表例として、例えばt-ブチルイソシアニド、1, 1-ジメチルプロピルイソシアニド、1-メチルシクロヘキシルイソシアニド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルイソシアニド、1, 1-ジメチルベンジルイソシアニドなどが挙げられる。イソシアニド類（I）としては、 $R^1R^2R^3C-$ で表される基が炭素数4～8の第3級アルキル基であるイソシアニドが好ましく、t-ブチルイソシアニド、1, 1-ジメチルプロピルイソシアニド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルイソシアニドがより好ましい。

20 塩基（II）を表す一般式（II）において、Mが表すアルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどが挙げられ、アルカリ土類金属としては、例えばマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。Mが表すオニウムとしては、例えばアンモニウム、スルホニウム、ホスホニウム、オキソニウムなどが挙げられる。

25 上記のアンモニウムとしては、下記の一般式（III）



(式中、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)
5 で示されるアンモニウムが好ましい。

上記のスルホニウムとしては、下記の一般式 (IV)



10

(式中、R⁹、R¹⁰およびR¹¹はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)
で示されるスルホニウムが好ましい。

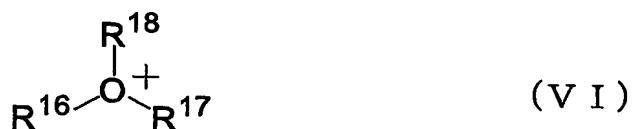
15 上記のホスホニウムとしては、下記の一般式 (V)



(式中、R¹²、R¹³、R¹⁴およびR¹⁵はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示されるホスホニウムが好ましい。

上記のオキソニウムとしては、下記の一般式（V I）



5

(式中、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示されるオキソニウムが好ましい。

- 10 上記の一般式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、
 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} が表すアルキル基としては、直鎖、分枝鎖または環状アルキル基であってよく、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、
15 シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、直鎖、分枝鎖または環状アルケニル基であってよく、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これら
20 のアルキル基およびアルケニル基は炭素原子上に水素原子以外の原子または官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシリ基（好ましくは炭素数1～8のアルコキシリ基）；アミノ基；シアノ基；ヒド

ロキシル基；ケト基；カルボキシル基などが挙げられる。

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} が表すアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、インデニル基、フェナントリル基、アン5 トラセニル基、テトラセニル基などが挙げられ、アラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニリルメチル基などが挙げられる。これらのアリール基およびアラルキル基は炭素原子上に水素原子以外の原子または置換基もしくは官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えばフッ素原子、10 塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1～8のアルキル基；ビニル基、アリ15 ル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などの炭素数2～8のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニリル基、ビフェニレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基など20 の炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニリルメチル基などの炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基（好ましくは炭素数1～8のアルコキシル基）；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシル基；ケト基；カルボキシル基などが挙げられる。

25 アンモニウムの代表例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ-n-プロピルアンモニウム、トリイソプロピルアンモニウ

基；シアノ基；ヒドロキシル基；ケト基；カルボキシル基などが挙げられる。

R⁴が表すアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、インデニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などが挙げられ、アラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニリルメチル基などが挙げられる。これらのアリール基およびアラルキル基は炭素原子上に水素原子以外の原子または置換基もしくは官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1～8のアルキル基；ビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などの炭素数2～8のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニリル基、ビフェニレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などの炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニリルメチル基などの炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基（好ましくは炭素数1～8のアルコキシル基）；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシル基；ケト基；カルボキシル基などが挙げられる。

塩基（II）としては、例えば、水酸化リチウム、リチウムメトキシド、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、ナトリウムs-ブトキシド、ナトリウムフェノキシド、ナトリウムベンジルオキシド、水

ム、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウムなどが挙げられる。

スルホニウムの代表例としては、トリメチルスルホニウム、トリエチルスルホニウム、トリー-*n*-プロピルスルホニウム、トリイソプロピルスルホニウムなど
5 が挙げられる。

ホスホニウムの代表例としては、テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラ-*n*-プロピルホスホニウム、トリイソプロピルホスホニウムイオン、テトラ-*n*-ブチルホスホニウム、ベンジルトリメチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムなどが挙げられる。

10 オキソニウムの代表例としては、トリメチルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、トリー-*n*-プロピルオキソニウム、トリイソプロピルオキソニウムなどが挙げられる。

塩基 (I I) を表す一般式 (I I) において、R⁴ が表すアルキル基としては、直鎖、分枝鎖または環状アルキル基であってよく、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基が好ましく、直鎖、分枝鎖または環状アルケニル基であってよく、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これらのアルキル基およびアルケニル基は炭素原子上に水素原子以外の原子または官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基（好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルコキシル基）；アミノ

- 酸化カリウム、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウムs-ブロトキシド、カリウムt-ブロトキシド、カリウムフェノキシド、カリウムベンジルオキシド、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムメトキシド、テトラメチルアンモニウムフェノキシド、テトラメチルアンモニウムベンジルオキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、テトラフェニルホスホニウムヒドロキシド、トリメチルオキソニウムヒドロキシドなどが挙げられる。
- 10 本発明の組成物は、上記のとおり、パラジウム化合物、イソシアニド類(I)および塩基(II)を含有し、テロメリ化反応系において優れた触媒活性を発現する。イソシアニド類(I)の組成割合は、パラジウム化合物に対して0.1~5.0当量の範囲であるのが好ましく、1~2.0当量の範囲であるのがより好ましい。イソシアニド類(I)の組成割合がパラジウム化合物に対して5.0当量を越える場合には、パラジウム化合物への共役ジエン化合物の配位がイソシアニド類(I)によって阻害されるため、テロメリ化の反応速度が低くなる。塩基(II)の組成割合は、パラジウム化合物に対して0.1~100000当量の範囲であるのが好ましく、1~10000当量の範囲であるのがより好ましい。
- 15 本発明においてテロメリ化反応に供される共役ジエン化合物としては、例えば1,3-ブタジエンおよびその2-および/または3-置換誘導体またはそれらの混合物が挙げられる。2位または3位の置換基としては、アルキル基またはハロゲン原子が挙げられる。アルキル基としては、直鎖、分枝鎖または環状アルキル基であってよく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基などの炭素数1~20のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好

ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

共役ジエン化合物の代表例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3, 7-オクタトリエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロオクタジエンなどが挙げられる。

- 5 共役ジエン化合物としては、炭素数4～6の非環式ジエン化合物が好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。

本発明において使用されるアルコール類は、下記の一般式(VII)



(式中、R¹⁹は置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケ

- 10 ニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示される。

上記一般式中、R¹⁹が表すアルキル基としては、直鎖、分枝鎖または環状アルキル基であってよく、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、

- 15 エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、直鎖、分枝鎖または環状アルケニル基であってよく、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これらのアルキル基およびアルケニル基は炭素原子上に水素原子以外の原子または官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。官能基としては、25 例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基(好ましくは炭素数1～8のアルコキシル基)；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシル

基；ケト基；カルボキシル基；ヒドロキシメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基などのヒドロキシアルコキシル基（好ましくは炭素数1～8のヒドロキシアルコキシル基）；2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基などのアルコキシアルコキシル基（好ましくはC₁₋₈アルコキシC₁₋₈アルコキシル基）などが
5 挙げられる。

R¹⁹が表すアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、インデニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などが挙げられ、アラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニリルメチル基などが挙げられる。これらのアリール基およびアラルキル基は炭素原子上に水素原子以外の原子または置換基もしくは官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、15 イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1～8のアルキル基；ビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などの炭素数2～8のアルケニル基；
20 フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニリル基、ビフェニレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などの炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニリルメチル基などの炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基（好ましくは炭素数1～8のアルコキシル基）；アミノ基；シアノ
25

基；ヒドロキシル基；ケト基；カルボキシル基などが挙げられる。

アルコール類の代表例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、ペントノール、イソアミルアルコール、シクロペントノール、ヘキサン、2-ヘキサンノール、シクロヘキサンノール、ヘプタノール、オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、フェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどが挙げられる。アルコール類としては、炭素数1～8のアルキルアルコールが好ましく、炭素数1～4のアルキルアルコールがより好ましい。

本発明におけるテロメリ化反応は、パラジウム化合物、イソシアニド類(I)および塩基(II)を原料のアルコール類中で混合することにより触媒活性種を形成させた後、原料の共役ジエン化合物を加えて行う。

パラジウム化合物の使用量は、共役ジエン化合物に対して0.000001～0.00002当量の範囲であるのが好ましく、0.000001～0.00002当量の範囲であるのがより好ましい。パラジウム化合物の使用量が共役ジエン化合物に対して0.00002当量を越える場合には、経済性を低下させるばかりか、パラジウム化合物の還元カップリングによる析出を併発し、回収等の操作を煩雑化させるため、工業的に好ましくない。

イソシアニド類(I)の使用量は、パラジウム化合物に対して0.1～50当量の範囲であるのが好ましく、1～20当量の範囲であるのがより好ましい。塩基(II)の使用量は、パラジウム化合物に対して0.1～100000当量の範囲であるのが好ましく、1～10000当量の範囲であるのがより好ましい。

アルコール類の使用量は、共役ジエン化合物に対して0.1～1.0当量の範囲であるのが好ましく、0.5～5当量の範囲であるのがより好ましい。

本発明におけるテロメリ化反応系には、反応を阻害しない限りにおいて、溶媒を存在させることができる。溶媒としては、例えば、ブタン、イソブタン、ブテン、イソブテン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類；ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫黄化合物類；テトラヒドロフラン、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ヘキシルペンチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジ(p-トリル)エーテル、ジ(m-トリル)エーテル、ジ(o-トリル)エーテル、ジ(2,3-ジメチルフェニル)エーテル、ジ(2,6-ジメチルフェニル)エーテル、ジ(2,4,6-トリメチルフェニル)エーテル、(2-クロロエチル)フェニルエーテル、(2-ブロモエチル)フェニルエーテル、1,2-ジメトキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシベンゼン、3,4,5-トリメトキシトルエン、1-メトキシナフタレン、2-メトキシナフタレン、1,2-ジメトキシナフタレン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジn-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(平均分子量400)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(平均分子量200)、ポリエチレングリコールジエチルエーテル(平均分子量400)、ポリエチレングリコールジビニルエーテル(平均分子量240)、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジシクロヘキシリ-18-クラ

ウンー6などのエーテル化合物；ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、プロピオンアミド、
5 N-(1-シクロヘキセニル)ホルムアミド、N-(2-ピリジル)ホルムアミド、N-(3-メチル-2-ピリジル)ホルムアミド、N-メチル-N-(2-ピリジル)ホルムアミド、N-(3-メトキシプロピル)ホルムアミド、ジフェニルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、1-エチル-2-ピロリジノンなどのアミド類などが挙げられる。これらの溶媒は単独で、または2種以上¹⁰を混合して用いてもよい。溶媒の使用量は特に制限はないが、共役ジエン化合物に対して0.001～1000当量の範囲であるのが好ましい。

テロメリ化反応の反応温度は0～150°Cの範囲であるのが好ましく、20～110°Cの範囲であるのがより好ましい。反応温度が低い場合には反応時間が長くなり、また高い場合には副生物が増える。反応圧力は特に制限はなく、常圧から加圧の範囲で実施可能であるが、通常、反応温度に応じて生じる圧力下で反応¹⁵は行われる。

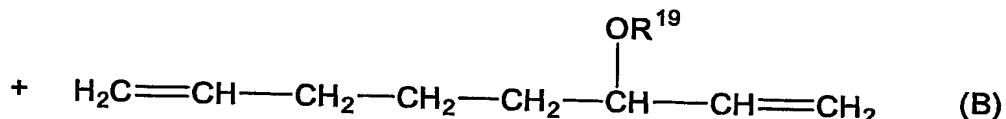
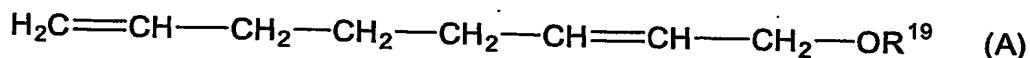
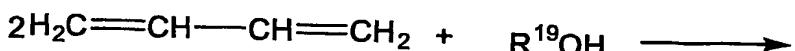
テロメリ化反応の反応時間に特に制限はなく、通常0.01～30時間、好ましくは0.1～20時間である。

本発明はバッチ式または連続式のいずれでも行うことができる。連続式の場合²⁰には、ピストンフロー型反応器または完全混合槽型反応器のいずれでも行うことができ、またこれらを組み合わせて行うこともできる。

反応終了後、得られた反応混合物からのテロメリ化反応生成物の分離は通常の方法で行うことができる。例えば、溶媒や未反応原料を蒸留分離した後、必要に応じて、その残渣を蒸留、再結晶、再沈殿またはカラムクロマトグラフィーで精²⁵製することにより目的生成物を得る。これらの分離方法は単独で行っても組み合わせて行ってもよい。上記の精製操作に加えて、必要に応じて、触媒の分離操作

を行う。触媒の分離方法としては、蒸発法、薄膜蒸発法、層分離法、抽出法、吸着法などが採用される。これらの方法は単独で行っても組み合わせて行ってよい。

共役ジエン化合物として、例えば1, 3-ブタジエンを使用する場合の本発明
5 の製造方法によるテロメリ化反応の反応式を以下に示す。



上記テロメリ化反応において、1位置換エーテル（A）に加えて、3位置換エーテル（B）が生成される。
10

本発明の製造方法によれば、末端にアルコール類が付加したエーテル生成物（A）を高い位置選択性（直鎖選択性）をもって製造することができる。さらに、
（1）テロメリ化反応の選択性が高く、1, 3, 7-オクタトリエン、4-ビニルシクロヘキセンなどのエーテル類以外の副生成物の生成量が少ない。（2）共
15 役ジエン化合物の転化率が高く、目的化合物の収率が高い。（3）TOF（turn over frequency）が高く、触媒の単位量当たり、反応時間当たりの収率が高い、即ち触媒活性が高いという利点がある。

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例により限定
20 されるものではない。実施例および比較例において、TOF、ブタジエン転化率、直鎖選択性、テロメリ化選択性は以下のように定義される。収率は%で表す。

T OF = [{ (1-メトキシ-2, 7-オクタジエンの収率) + (3-メトキシ-1, 7-オクタジエンの収率) + (1, 3, 7-オクタトリエンの収率) + (4-ビニルシクロヘキセンの収率) } / 100] × 100, 000 (反応前の
1, 3-ブタジエンとパラジウム化合物のモル比) / 2 (時間)

5 ブタジエン転化率 = [{ (反応前の 1, 3-ブタジエンのモル数) - (反応後
の 1, 3-ブタジエンのモル数) } / (反応前の 1, 3-ブタジエンのモル
数)] × 100

直鎖選択率 = [(1-メトキシ-2, 7-オクタジエンの収率) / { (1-メ
トキシ-2, 7-オクタジエンの収率) + (3-メトキシ-1, 7-オクタジエ
10 ンの収率) }] × 100

テロメリ化選択率 = [{ (1-メトキシ-2, 7-オクタジエンの収率) +
(3-メトキシ-1, 7-オクタジエンの収率) } / { (1-メトキシ-2, 7
-オクタジエンの収率) + (3-メトキシ-1, 7-オクタジエンの収率) +
(1, 3, 7-オクタトリエンの収率) + (4-ビニルシクロヘキセンの収
15 率) }] × 100

実施例 1

内容積 100 mL のオートクレーブに、アルゴン雰囲気下、室温で、ビス (ジ
ベンジリデンアセトン) パラジウム 2.0 mg (3.5 マイクロモル) 、メタノ
ール 30 mL (0.74 モル) 、t-ブチルイソシアニド 1.2 mg (1.4 マイ
20 クロモル) 、カリウムメトキシド 24.5 mg (0.35 ミリモル) および内標
準の 1, 2, 4-トリメチルベンゼン 1.0 g を順に加えた。1, 3-ブタジエ
ン 30 mL (0.35 モル) をフィードした後、80 °C に昇温した。2 時間後お
よび 3 時間後、得られた反応液をガスクロマトグラフィー (株式会社島津製作所
製、GC-14B型) により分析した結果を表 1 に示した。

25 実施例 2

実施例 1において、t-ブチルイソシアニドの代わりに 1, 1-ジメチルプロ

ピルイソシアニド 1. 4 mg (1.4 マイクロモル) を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー (前記のとおり) により分析した結果を表 1 に示した。

実施例 3

5 実施例 1において、t-ブチルイソシアニドの代わりに 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルイソシアニド 1. 9 mg (1.4 マイクロモル) を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー (前記のとおり) により分析した結果を表 1 に示した。

実施例 4

10 実施例 1において、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウムの代わりに酢酸パラジウム 0. 79 mg (3.5 マイクロモル) を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー (前記のとおり) により分析した結果を表 1 に示した。

実施例 5

15 実施例 1において、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウムの代わりにパラジウムアセチルアセトナート 1. 06 mg (3.5 マイクロモル) を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー (前記のとおり) により分析した結果を表 1 に示した。

実施例 6

20 実施例 1において、1, 3-ブタジエン 30 mL (0.35 モル) の代わりに 1, 3-ブタジエン 60 mL (0.70 モル) を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー (前記のとおり) により分析した結果を表 1 に示した。

比較例 1

25 内容積 100 mL のオートクレーブに、アルゴン雰囲気下、室温で、ニッケルアセチルアセトナート 0. 9 mg (3.5 マイクロモル) 、メタノール 30 mL

(0.74モル)、t-ブチルイソシアニド1.2mg(14マイクロモル)、カリウムメトキシド24.5mg(0.35ミリモル)および内標準の1,2,4-トリメチルベンゼン1.0gを順に加えた。1,3-ブタジエン30mL(0.35モル)をフィードした後、80℃に昇温した。2時間後および3時間後、得られた反応液をガスクロマトグラフィー(前記のとおり)により分析した結果を表1に示した。

比較例2

実施例1において、t-ブチルイソシアニドの代わりにシクロヘキシリソシアニド1.53mg(14マイクロモル)を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー(前記のとおり)により分析した結果を表1に示した。

比較例3

実施例1において、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウムの代わりにテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム4.04mg(3.5マイクロモル)を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー(前記のとおり)により分析した結果を表1に示した。

比較例4

実施例1において、t-ブチルイソシアニド1.2mg(14マイクロモル)の代わりにt-ブチルイソシアニド24.0mg(280マイクロモル)を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー(前記のとおり)により分析した結果を表1に示した。

比較例5

実施例1において、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウムの代わりにテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム4.04mg(3.5マイクロモル)を、t-ブチルイソシアニドの代わりにシクロヘキシリソシアニド1.53mg(14マイクロモル)を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得

られた反応液をガスクロマトグラフィー（前記のとおり）により分析した結果を表1に示した。

なお、TOFは、2時間後のガスクロマトグラフィー分析値に基づいて計算し、
5 プタジエン転化率、直鎖選択率およびテロメリ化選択率は、3時間後のガスクロ
マトグラフィー分析値に基づいて計算した。

表1

実施例	プタジエン 転化率 (%)	直鎖選択率 (%)	テロメリ化 選択率 (%)	TOF (h ⁻¹)
実施例 1	100	98	98	40,000
実施例 2	100	97	98	41,000
実施例 3	100	97	98	43,000
実施例 4	100	98	98	41,000
実施例 5	100	97	98	39,000
実施例 6	60	98	98	40,000
比較例 1	3	89	90	1,000
比較例 2	6	88	92	2,000
比較例 3	23	78	91	8,000
比較例 4	6	81	95	2,000
比較例 5	1	76	88	300

産業上の利用可能性

10 本発明の組成物は、共役ジエン化合物とアルコール類とのテロメリ化反応における触媒として有用である。

本発明の方法は、共役ジエン化合物とアルコール類から工業的に有利にエーテル類を製造する際に採用される。

15 本出願は、日本で出願された特願2003-11847および特願2003-302243を基礎としており、それらの内容は本明細書に包含されるものである。

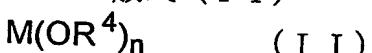
請求の範囲

1. パラジウム化合物、一般式 (I)



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は同一または異なっていてもよく、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表すか、それらのうちの2個はそれらが結合する炭素原子と一緒にになってシクロアルキル基を形成してもよい。)

で示されるイソシアニド類および一般式 (II)



(式中、 M はアルカリ金属、アルカリ土類金属またはオニウムを表し、 R^4 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表し、 n は M がアルカリ金属またはオニウムを表す場合は1を表し、 M がアルカリ土類金属を表す場合は2を表す。)

で示される塩基を含有する組成物。

2. パラジウム化合物が2価のパラジウム塩である請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. イソシアニド類がt-ブチルイソシアニド、1,1-ジメチルプロピルイソシアニドおよび1,1,3,3-テトラメチルブチルイソシアニドから選ばれるものである請求の範囲第1項に記載の組成物。

4. イソシアニド類の組成割合がパラジウム化合物に対して0.1~50当量の範囲である請求の範囲第1項に記載の組成物。

5. イソシアニド類の組成割合がパラジウム化合物に対して1~20当量の範囲である請求の範囲第4項に記載の組成物。

6. 塩基が水酸化リチウム、リチウムメトキシド、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、ナトリウムs-ブロトキシド、ナトリウムフェノキシド、ナトリウムベンジルオキシド、水酸化カリウム、カリウム

- メトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウム s-ブトキシド、カリウム t-ブトキシド、カリウムフェノキシド、カリウムベンジルオキシド、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムメトキシド、テトラメチルアンモニウムフェノキシド、テトラメチルアンモニウムベンジルオキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、テトラフェニルホスホニウムヒドロキシドおよびトリメチルオキソニウムヒドロキシドから選ばれるものである請求の範囲第 1 項に記載の組成物。
7. 塩基の組成割合がパラジウム化合物に対して 0.1 ~ 100000 当量の範囲である請求の範囲第 1 項に記載の組成物。
8. 塩基の組成割合がパラジウム化合物に対して 1 ~ 10000 当量の範囲である請求の範囲第 7 項に記載の組成物。
9. 共役ジエン化合物とアルコール類とを、触媒として請求の範囲第 1 項に記載の組成物の存在下でテロメリ化反応させて、エーテル類を得ることを特徴とするエーテル類の製造方法。
10. アルコール類が一般式 (VII)



(式中、 R^{19} は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

で示されるものである請求の範囲第 9 項に記載の製造方法。

11. アルコール類がメタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、2-メチル-1-ブロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール、イソアミルアルコール、シクロペンタノール、ヘキサノール、2-ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-オクタ

- ノール、3-オクタノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、フェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルおよびプロピレングリコールモノエチルエーテルから選ばれるものである請求の範囲第9項に記載の製造方法。
12. アルコール類の使用量が共役ジエン化合物に対して0.1～10当量の範囲である請求の範囲第9項に記載の製造方法。
13. アルコール類の使用量が共役ジエン化合物に対して0.5～5当量の範囲である請求の範囲第12項に記載の製造方法。
14. パラジウム化合物が2価のパラジウム塩である請求の範囲第9項に記載の製造方法。
15. パラジウム化合物の使用量が共役ジエン化合物に対して0.000001～0.00002当量の範囲である請求の範囲第9項に記載の製造方法。
16. パラジウム化合物の使用量が共役ジエン化合物に対して0.000001～0.00002当量の範囲である請求の範囲第15項に記載の製造方法。
17. イソシアニド類の使用量がパラジウム化合物に対して0.1～50当量の範囲である請求の範囲第9項に記載の製造方法。
18. イソシアニド類の使用量がパラジウム化合物に対して1～20当量の範囲である請求の範囲第17項に記載の製造方法。
19. 塩基の使用量がパラジウム化合物に対して0.1～100000当量の範囲である請求の範囲第9項に記載の製造方法。
20. 塩基の使用量がパラジウム化合物に対して1～10000当量の範囲である請求の範囲第19項に記載の製造方法。
21. テロメリ化反応の反応温度が0～150°Cの範囲である請求の範囲第9項

に記載の製造方法。

22. テロメリ化反応の反応温度が 20 ~ 110 °C の範囲である請求の範囲第 2
1 項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' B01J31/22, C07C41/06, 43/15, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' B01J31/22, C07C41/06, 43/15, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPLUS (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5886211 A1 (Sagami Chemical Research Center), 23 March, 1999 (23.03.99), Column 6, line 14 to column 7, line 55 & WO 97/00850 A1 & EP 834497 A1 & JP 09-278771 A	1-8 9-22
A	EP 542366 A1 (Shell Internationale Research Maatschappij Besloten Vennootshap), 19 May, 1993 (19.05.93), Full descriptions & JP 06-087774 A	1-22
A	JP 4-327595 A (Tosoh Corp.), 17 November, 1992 (17.11.92), Full descriptions (Family: none)	1-22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 April, 2004 (01.04.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000401

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3670032 A (Esso Research and Engineering Co.), 13 June, 1972 (13.06.72), Full descriptions & BE 747459 A & DE 2011163 A & FR 2039652 A & GB 1283517 A & JP 48-043327 B	1-22

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/000401

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl. 7 B01J31/22, C07C41/06, 43/15, C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl. 7 B01J31/22, C07C41/06, 43/15, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
JSTPLUS(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5886211 A1 (Sagami Chemical Research Center) 1999.03.23	1-8
A	第6欄第14行～第7欄第55行, & WO 97/00850 A1 & EP 834497 A1 & JP 09-278771 A	9-22
A	EP 542366 A1 (Shell Internationale Research Maatschappij Besloten Venootshap) 1993.05.19 明細書全体 & JP 06-087774 A	1-22

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 01.04.2004	国際調査報告の発送日 20.4.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 繁田 えい子 4G 9342 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C(読み) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 4-327595 A(東ソー株式会社) 1992.11.17 明細書全体(ファミリーなし)	1-22
A	US 3670032 A(Ess Research and Engineering Company) 1972.06. 13, 明細書全体 & BE 747459 A & DE 2011163 A & FR 2039652 A & GB 1283517 A & JP 48-043327 B	1-22